

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-010805

(43)Date of publication of application : 15.01.2004

(51)Int.Cl.

C08F 2/24
C08F 2/44
C08F246/00
C09D 5/02
C09D 5/32
C09D151/00
C09D157/00
//(C08F246/00
C08F220:34)

(21)Application number : 2002-
168103

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.2002

(72)Inventor : INUI KUNIHIRO

(54) AQUEOUS DISPERSION OF POLYMER AND COATING AGENT CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an emulsion-polymerized resin capable of forming a coating film having excellent long-term weatherability, concretely, excellent gloss-retention, cracking resistance, yellowing resistance, water resistance, etc.

SOLUTION: The aqueous dispersion is a dispersion of a polymer obtained by multi-stage emulsion polymerization of a radically polymerizable unsaturated monomer. It is produced by polymerizing a monomer containing a hindered amine-type polymerizable ultraviolet stabilizer as an essential component in the presence of a silane coupling agent having a cycloalkyl group at the final stage of polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.05.2005

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10805

(P2004-10805A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 2/24	C08F 2/24 A	4J011
C08F 2/44	C08F 2/44 B	4J038
C08F 246/00	C08F 246/00	4J100
C09D 5/02	C09D 5/02	
C09D 5/32	C09D 5/32	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-168103 (P2002-168103)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成14年6月10日 (2002.6.10)		東洋インキ製造株式会社
			東京都中央区京橋2丁目3番13号
		(72) 発明者	乾 州弘
			東京都中央区京橋二丁目3番13号 東
			洋インキ製造株式会社内
		Fターム(参考)	4J011 AA05 AA10 BA04 BB09 KA06
			KA14 KA29 KA30 KB13 KB29
			PA43 PA47 PB24 PB40
			4J038 CG031 CG141 CG161 CG171 CH031
			CH041 CH081 JB30 JB35 JC31
			JC32 JC34 KA09 KA12 NA03
			NA04

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体の水性分散体及び該分散体を含有するコーティング剤

(57) 【要約】

【課題】本発明は、長期耐候性に優れた、具体的には、光沢保持性、耐クラック性、耐黄変性、耐水性等に優れたコーティング膜を形成することができる乳化重合型樹脂を提供することを目的とする。

【解決手段】ラジカル重合性不飽和単量体を多段乳化重合してなる重合体の水性分散体であって、シクロアルキル基を有するシランカップリング剤の存在下に、ヒンダートアミン系の重合性紫外線安定剤を必須成分とする単量体を最終段階で重合せしめてなることを特徴とする重合体の水性分散体。

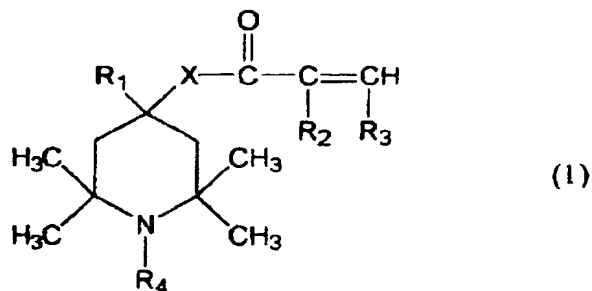
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラジカル重合性不飽和単量体を多段乳化重合してなる重合体の水性分散体であって、シクロアルキル基を有するシランカップリング剤の存在下に、一般式（１）で示される重合性紫外線安定剤を必須成分とする単量体を最終段階で重合せしめてなることを特徴とする重合体の水性分散体。

【化 1】



10

（式中、 R_1 は水素原子又はシアノ基を表し、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 R_4 は水素原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{R}_5)=\text{CH}(\text{CR}_6)$ を表し、 X はイミノ基又は酸素原子を表す。 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表す。）

20

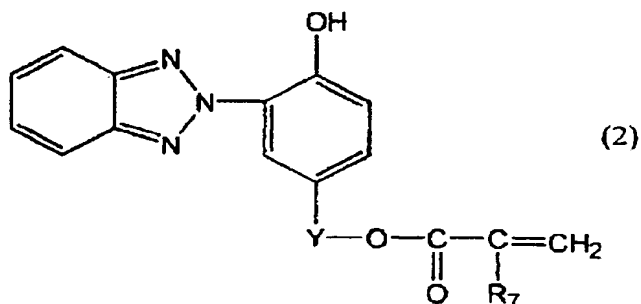
【請求項 2】

ラジカル重合可能な不飽和二重結合を有する反応性乳化剤を用いてなることを特徴とする請求項 1 記載の重合体の水性分散体。

【請求項 3】

式（１）で示される重合性紫外線安定剤を必須成分とする単量体を最終段階で重合せしめる際に、下記式（２）で示される重合性紫外線吸収剤を併用してなることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の重合体の水性分散体。

【化 2】



30

（式中、 R_7 は水素原子又はメチル基を表し、 Y は炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基を表す）

【請求項 4】

シクロアルキル基がシクロヘキシル基であり、環状エーテル構造を有しないシランカップリング剤を用いることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか記載の重合体の水性分散体。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 いずれか記載の重合体の水性分散体を含有することを特徴とするコーティング剤。

【発明の詳細な説明】

40

50

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、ラジカル重合性単量体を乳化重合せしめてなる重合体の水性分散体に関する。詳しくは、建築用塗料、印刷インキ等のコーティング剤の用途において耐候性向上に効果を奏する重合体の水性分散体に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来の技術 】

近年、有機溶剤型塗料から省資源および地球環境汚染の問題や作業性の安全面などの理由から水性型塗料、特に水性エマルジョン型塗料に代わりつつある。

しかし、通常の水性エマルジョン型塗料は、水中に分散した乳化重合型樹脂が乾燥に際して融着して被膜を形成するために有機溶剤型塗料に比べ塗膜の緻密性が悪く、塗料に要求される性能の中で特に皮膜の耐水性、耐候性が悪いという欠点を有していた。

【 0 0 0 3 】

そこで、この欠点を改良するために乳化重合系の樹脂において、公知の紫外線吸収剤やヒンダードアミン系ラジカル補足剤を後添加する方法が知られている。しかし、それら化合物は低分子量であるために長期耐候性では紫外線吸収剤やヒンダードアミンの揮散、ブリードアウト、分解のために光沢保持率の低下や色差の変化が大きく、耐候性の良好な乳化重合型樹脂は得られない。

【 0 0 0 4 】

そこで、このような問題に対し、重合性のヒンダードアミン系単量体を共重合してなる乳化重合型樹脂が、特開平 3-128978 号、特開平 10-60023 号、特開平 10-60024 号、特開 2000-351886 号、特開 2000-351908 号、特開 2001-115080 号等に提案されている。

このヒンダードアミン系単量体を共重合した乳化重合型樹脂は、ヒンダードアミンが樹脂と結合しているので、形成された塗膜から揮散したりブリードアウトしたりしない。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、これらの方法ではヒンダードアミンと他の単量体との相溶性の悪さから完全に均質なコーティング膜が得られず微視的に相分離していることから耐候性試験後において皮膜表面に微細なクラックが発生してチョーキングし、その結果被膜の光沢が低下するために必ずしも長期耐候性を満足することはできない。

また、耐候性を向上させるために、シクロアルキル基を有するモノマーを多く共重合した場合には、成膜助剤の揮散性が悪く、コーティング膜形成時にブロッキングを起したり、クラックが発生することが多く、その結果として光沢が低下して耐候性が良好な皮膜が得られない。

さらに、耐候性に対する要求が厳しくなりつつある今日、上記ヒンダードアミン系単量体を共重合した乳化重合型樹脂では、その要求に応えられなくなりつつある。

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、長期耐候性に優れた、具体的には、光沢保持性、耐クラック性、耐黄変性、耐水性等に優れたコーティング膜を形成することができる乳化重合型樹脂を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った。

その結果、多段乳化重合法においてヒンダードアミン及びシクロアルキル基を有するシランカップリング剤をエマルジョン粒子の最外層に局在化させることにより、相溶性に優れた均質なコーティング膜が得られ耐候性向上に顕著な効果を奏することを見いだした。

【 0 0 0 8 】

すなわち、第 1 の発明は、ラジカル重合性不飽和単量体を多段乳化重合してなる重合体の水性分散体であって、シクロアルキル基を有するシランカップリング剤の存在下に、一般

10

20

30

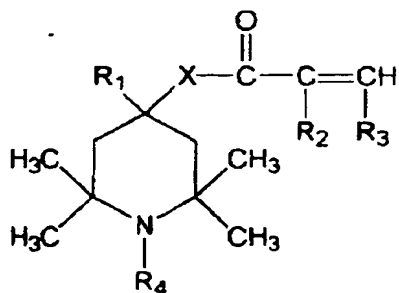
40

50

式(1)で示される重合性紫外線安定剤を必須成分とする単量体を最終段階で重合せしめてなることを特徴とする重合体の水性分散体である。

【0009】

【化3】



(1)

10

【0010】

(式中、 R_1 は水素原子又はシアノ基を表し、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 R_4 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、 $-CO-C(R_5)=CH(CR_6)$ を表し、 X はイミノ基又は酸素原子を表す。 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表わす。)

20

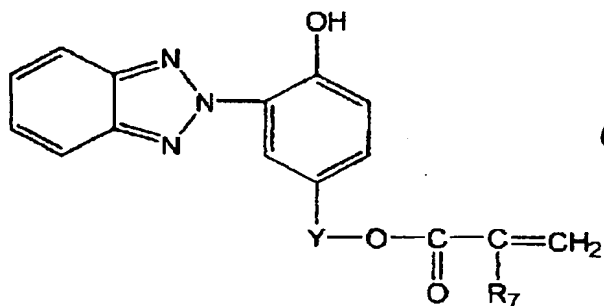
【0011】

第2の発明は、ラジカル重合可能な不飽和二重結合を有する反応性乳化剤を用いてなることを特徴とする第1の発明に記載の重合体の水性分散体であり、

第3の発明は、式(1)で示される重合性紫外線安定剤を必須成分とする単量体を最終段階で重合せしめる際に、下記式(2)で示される重合性紫外線吸収剤を併用してなることを特徴とする第1又は第2の発明に記載の重合体の水性分散体である。

【0012】

【化4】



(2)

30

【0013】

(式中、 R_7 は水素原子又はメチル基を表し、 Y は炭素数1～6のアルキレン基を表す)

40

【0014】

第4の発明は、シクロアルキル基がシクロヘキシル基であり、環状エーテル構造を有しないシランカップリング剤を用いることを特徴とする第1ないし第3の発明のいずれか記載の重合体の水性分散体である。

【0015】

第5の発明は、第1ないし第4の発明のいずれか記載の重合体の水性分散体を含有することを特徴とするコーティング剤である。

【0016】

【発明の実施の形態】

50

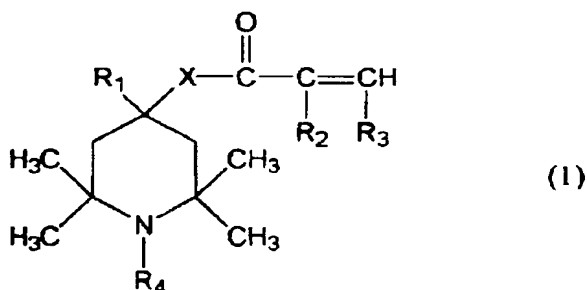
本発明の重合体水性分散体は、シクロアルキル基を有するシランカップリング剤の存在下に一般式（１）で示される重合性紫外線安定剤を必須成分とする単量体を、多段乳化重合の最終段階で重合せしめてなるものである。重合性紫外線安定剤とシクロアルキル基を有するシランカップリング剤とを重合体粒子の最外層に共存させることにより、相溶性に優れた均質なコーティング膜が得られ、耐候性、特に、長期における光沢保持性をさらに向上させることができる。

尚、本発明にいう多段乳化重合とは、乳化重合の一種であって、二つ以上の異なる重合段階からなるものである。即ち、使用する単量体、乳化剤、重合開始剤等の相違する複数の重合段階を経る重合方法である。

【００１７】

10

【化５】



20

【００１８】

（式中、 R_1 は水素原子又はシアノ基を表し、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 R_4 は水素原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、 $-C(O)-C(R_5)=CH(CR_6)$ を表し、 X はイミノ基又は酸素原子を表す。 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表わす。）

【００１９】

本発明における重合性紫外線安定剤の具体例としては、４－（メタ）アクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－（メタ）アクリロイルオキシ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、４－（メタ）アクリロイルアミノ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、４－シアノ－４－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－クロトノイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－クロトノイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、１－（メタ）アクリロイル－４－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、１－（メタ）アクリロイル－４－シアノ－４－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、１－クロトノイル－４－クロトノイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン等が挙げられる。これらは１種類のみを用いてもよく、２種類以上を適宜混合して用いてもよい。

30

40

【００２０】

本発明においては、前記例示の重合性紫外線安定剤の中でも特に、前記一般式（１）において、 R_1 が水素原子であり、 R_2 がメチル基であり、 R_3 が水素原子であり、 R_4 が水素原子またはメチル基であり、 X が酸素原子であるような化合物が、特に好ましい。このような化合物としては、具体的には、例えば、４－（メタ）アクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－（メタ）アクリロイルオキシ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン等が挙げられる。

【００２１】

上記重合性紫外線安定剤の含有量は、重合性紫外線安定剤、後述するシクロアルキル基を有するシランカップリング剤及び後述するラジカル重合性重合性不飽和単量体の合計 10

50

0重量%中に（後述する重合性紫外線吸収剤やアルコキシシリル基を有する重合性単量体を用いる場合にはこれらも含めて合計100重量%中に）、0.1～60.0重量%であるのがよい。重合性紫外線安定剤が0.1重量%未満では耐候性向上の効果を十分に発揮しにくい。また60重量%を越えると重合反応が進行しにくくなり未反応モノマーが多量に発生し、また乳化重合の際に重合安定性も低下し凝集物が発生するので好ましくない。尚、本発明でいうラジカル重合性不飽和単量体の中には、重合性紫外線安定剤、後述する重合性紫外線吸収剤やアルコキシシリル基を有する重合性単量体は含めないものとする。

【0022】

また、本発明においては、後述するようにアクリル酸等の重合性不飽和カルボン酸を最終段階の重合の前までに重合せしめておくことが好ましい。このような場合、上記重合性紫外線安定剤を最終段で乳化重合させる前に、重合性不飽和カルボン酸に由来する-COOHをアンモニア水などの中和剤で中和し、予めpHを4.0以上に調整しておくことが好ましい。pHを調整しておかないと重合安定性が悪くなりやすい。

10

【0023】

また、本発明の重合体水性分散体は、使用する重合性紫外線安定剤の含有量に応じて様々な使い方ができる。

すなわち、重合性紫外線安定剤の含有量が0.1～10.0重量%である場合、重合体の水性分散体そのものをコーティング剤として用い、長期耐候性に優れたコーティング膜が得られる。

また、重合性紫外線安定剤の含有量が10.0～60.0重量%である場合には、アクリル、ウレタン、ポリエステル、エポキシ、アルキッド等の各種重合体の水性分散体の固形分で100重量部に対し、本発明の重合体水性分散体を固形分で0.5～5.0重量部を後添加することにより、長期耐候性向上用の添加剤として使用することができる。

20

【0024】

本発明におけるシクロアルキル基を有するシランカップリング剤の具体例としては、シクロヘキシルジメチルクロロシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、（シクロヘキシルメチル）トリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロオクチルトリクロロシラン、シクロペンチルトリクロロシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは1種類のみを用いてもよく、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

30

【0025】

本発明においては、前記例示のシクロアルキル基を有するシランカップリング剤の中でも特に好ましい化合物としては、シクロヘキシル基を有し、かつ環状エーテル構造を有しない、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のように環状エーテル構造を有し、この環状エーテル構造が塗膜中で-COOHと反応することなく単に開環した場合、開環によって生じた水酸基が塗膜の耐水性を悪化させることがある。従って、シクロヘキシル基を有し、かつ環状エーテル構造を有しないシランカップリング剤を用いることが好ましい。

40

【0026】

シクロアルキル基を有するシランカップリング剤の含有量は、シクロアルキル基を有するシランカップリング剤、重合性紫外線安定剤、後述する重合性不飽和単量体、必要に応じて使用し得る重合性紫外線吸収剤及び必要に応じて使用し得るアルコキシシリル基を有する重合性単量体の合計100重量%中に、0.1～10.0重量%、好ましくは0.2～

50

5.0重量%であるのがよい。シクロアルキル基を有するシランカップリング剤の含有量が0.1重量%未満であると、耐候性および相溶性の向上効果が現れにくく、一方、10.0重量%を越えると、コーティング膜の耐水性が低下する傾向があるので好ましくない。

【0027】

本発明において多段乳化重合の際には、種々の乳化剤を用いることができるが、塗膜の耐水性向上の観点からは、ラジカル重合性と乳化剤としての機能を併せ持つ、いわゆる反応性乳化剤を用いることが好ましい。

本発明で好適に使用する反応性乳化剤としては、非ノニルフェノール構造の分子内にラジカル重合可能な不飽和2重結合を1個以上有するアニオン性またはノニオン性の乳化剤が挙げられる。例えば、スルフォコハク酸エステル系（市販品としては、例えば花王株式会社製ラテムルS-120、S-180P、S-180A、三洋化成株式会社製エレミノーJ S-2等）やアルキルエーテル系（市販品としては、例えば第一工業製薬株式会社製アクアロンKH-05、KH-10、旭電化工業株式会社製アデカリアソープSR-10N、SR-20N、ER-10、20、30、40等）がある。

【0028】

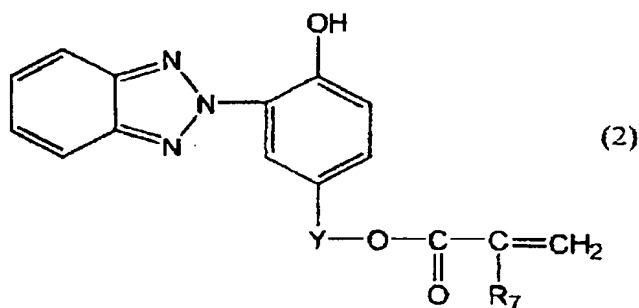
乳化重合に際しては、これらの1種または2種以上を混合して使用することができる。これら乳化剤は、重合性紫外線安定剤、シクロアルキル基を有するシランカップリング剤、後述するラジカル重合性不飽和単量体、後述するように必要に応じて使用し得る重合性紫外線吸収剤及び後述するように必要に応じて使用し得るアルコキシシリル基を有する重合性単量体の合計100重量部に対し、0.1～10重量部であることが好ましい。10重量部を越えると粒子径は小さくなるが、多量の乳化剤を使用するため、その悪影響として被膜の耐水性が悪くなる傾向にある。尚、本発明でいうラジカル重合性不飽和単量体の中には、反応性乳化剤は、含めないものとする。

【0029】

本発明は多段乳化重合の最終段階において、一般式(2)で示される重合性紫外線吸収剤をさらに共重合せしめることが好ましい。

【0030】

【化6】



【0031】

(式中、R7は水素原子又はメチル基を表し、Yは炭素数1～6のアルキレン基を表す)。

【0032】

本発明における重合性紫外線吸収性単量体の具体例としては、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシヘキシル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3

’-t-ブチル-5’-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2’-ヒドロキシ-5’-t-ブチル-3’-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2’-ヒドロキシ-5’-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2’-ヒドロキシ-5’-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-メトキシ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2’-ヒドロキシ-5’-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-シアノ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2’-ヒドロキシ-5’-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-t-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2’-ヒドロキシ-5’-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-ニトロ-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは1種類のみを用いてもよく、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。
このような化合物としては、特に2-[2’-ヒドロキシ-5’-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールが好ましい。

10

【0033】

前記重合性紫外線吸収剤の含有率は、重合性紫外線吸収剤、重合性紫外線安定剤、シクロアルキル基を有するシランカップリング剤、後述するラジカル重合性重合性不飽和単量体及び後述するように必要に応じて使用し得るアルコキシシリル基を有する重合性単量体の合計100重量%中に、0.1~10重量%、好ましくは0.2~5重量%であるのがよい。重合性紫外線吸収剤の含有率が、0.1重量%未満であると、耐候性の相乗向上効果が現れにくい。一方、10重量%を越えると、重合安定性が悪く、しかも一般に重合性紫外線吸収剤は高価であり、コスト的に不利となるため、好ましくない。

20

【0034】

本発明において、コーティング膜に架橋構造を導入して各種物性を向上させ、かつ、シクロアルキル基を有するシランカップリング剤と、重合性紫外線安定剤やラジカル重合性不飽和単量体等との相溶性を高め、耐候性向上の相乗効果を現すために、重合の際にアルコキシシリル基を有する重合性単量体を使用することができる。
アルコキシシリル基を有する重合性単量体の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは1種類のみを用いてもよく、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

30

【0035】

前記アルコキシシリル基を有する重合性単量体の含有率は、アルコキシシリル基を有する重合性単量体、重合性紫外線安定剤、シクロアルキル基を有するシランカップリング剤、後述するラジカル重合性重合性不飽和単量体及び必要に応じて使用し得る重合性紫外線吸収剤の合計100重量%中に、0.1~5重量%、好ましくは0.3~3重量%であるのがよい。アルコキシシリル基を有する重合性単量体の含有率が、0.1重量%未満であると、耐候性の相乗向上効果が現れにくく、一方、5重量%を越えると、塗膜が脆くなりやすく、貯蔵中に物性が変化しやすくなるため、好ましくない。尚、本発明でいうラジカル重合性不飽和単量体の中には、アルコキシシリル基を有する重合性単量体は、含めないものとする。

40

【0036】

ラジカル重合性不飽和単量体としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のコーティング膜に架橋構造を導入することが可能な多官能の重合性不飽和単量体を使用することができる。

【0037】

その他のラジカル重合性不飽和単量体として具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸

50

エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸 *n*-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 *n*-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *t*-ブチル、メタクリル酸 *n*-アミル、メタクリル酸 *n*-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 *n*-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシルなどのメタクリル酸エステル類、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロルスチレンなどのスチレン系モノマー、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシ基含有モノマー、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-ブトキシメチルアクリルアミド、*N*-メチロールメタアクリルアミド、*N*-ブトキシメチルメタアクリルアミドなどの *N*-置換アクリル、メタクリル系モノマー、並びにアクリロニトリルなどの 1 種または 2 種以上から選択することができる。

【0038】

さらに、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などの重合性不飽和カルボン酸およびそれらの無水物は、重合時あるいは水性樹脂分散体の保存安定性を保つため併用することが好ましい。この目的のために重合性不飽和カルボン酸は、重合性紫外線安定剤、シクロアルキル基を有するシランカップリング剤、ラジカル重合性重合性不飽和単量体、必要に応じて使用し得る重合性紫外線吸収剤及び必要に応じて使用し得るアルコキシシリル基を有する重合性単量体の合計 100 重量%中に、0.05～5 重量%を使用することができる。

【0039】

乳化重合時に使用する開始剤としては、アンモニウムパーサルフェイト、ソディウムパーサルフェイト等の無機系過酸化物重合開始剤や水溶性アゾ系開始剤を使用する。場合によればベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリルなどの油溶性の開始剤を併用することもできる。これら開始剤は単独で使用することもできるが、ロンガリット等の還元剤との併用によるレドックス型で使用してもよい。

【0040】

また乳化重合中に、硫酸第二銅、塩化第二銅等の銅イオンや、硫酸第二鉄、塩化第二鉄等の鉄イオンなどの遷移金属イオンを重合系に $10^{-7} \sim 10^{-5}$ モル/リットルの範囲で添加することができる。これら遷移金属イオンは、重合反応をスムーズに開始する一種の触媒的な機能を担う。

【0041】

さらに緩衝剤として酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム等が、また保護コロイドとしてのポリビニルアルコール、水溶性セルロース誘導体等が、連鎖移動剤としてのステアシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類が使用できる。

【0042】

本発明の重合体の水性分散体は、長期耐候性に優れたコーティング膜を形成することができる。各種コーティング剤として使用することができる。

コーティング剤の具体例としては紙、フィルム、金属、ガラス、木材、皮革などの各種基材に使用することのできる塗料やインキが挙げられる。

また本発明のコーティング剤には、顔料、染料等の着色剤やフィラー、微粉末シリカ等のチキソ性調整剤、コロイダルシリカ、アルミナゾル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性または水分散性ポリウレタン樹脂、乳化剤、消泡剤、レベリング剤、滑り剤、粘着性付与剤、防腐剤、防黴剤、造膜助剤としての有機溶剤などを必要に応じて配合してもよい。

【0043】

10

20

30

40

50

【実施例】

以下実施例により、本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%とは重量%をそれぞれ表す。

【0044】

〔実施例1〕

温度計、滴下ロート、還流冷却管を備え窒素ガスで置換した反応容器に、イオン交換水240部、及び表1に示すあらかじめ混合しておいた一段目用のプレエマルジョンのうちの5%を仕込んだ。内温を80℃に昇温した後、滴下を開始した。内温を80℃に保ちながら一段目用プレエマルジョンの残りを1時間かけて滴下し、さらにその温度で0.5時間反応した後、25%アンモニア水を2部添加し、生成エマルジョンを中和した。

次に表1に示すあらかじめ混合しておいた二段目用のプレエマルジョンを0.5時間かけて上記中和後のエマルジョンに滴下し、さらに80℃で2時間反応させた。冷却後、固形分40.5%、粘度100mPa・s、pH5.3、粒子径150nmの水分散体を得た。

【0045】

【表1】

表1			一段目用 プレエマルジョン	二段目用 プレエマルジョン
重合性 紫外線安定剤		4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6- テトラメチルペリジン		
		4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6- ペンタメチルペリジン		4.0
		シクロヘキシルトリメチルシラン		8.0
シランカップリング剤		γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシ シラン	3.2	0.8
		メタクリル酸メチル	131.2	32.8
		アクリル酸n-ブチル	128.0	32.0
		メタクリル酸シクロヘキシル	32.0	8.0
		アクリル酸	8.0	
ラジカル重合性 不飽和単量体		メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル	6.4	1.6
		メタクリル酸グリシジル	3.2	0.8
		アクリロニトリル		
反応性乳化剤		過硫酸アンモニウム	6.4	1.6
重合開始剤			0.9	0.3
イオン交換水			280.6	70.2

アクリロニトリル：第一工業製薬株式会社製反応性界面活性剤(有効成分97%以上)

【0046】

〔実施例2～14〕

表2に示す組成を実施製造例1と同様の方法で重合して、それぞれの水性樹脂分散体を得た。

【0047】

【表 2】

表2 実施例1~14

		実 施 例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
一段目	重合性紫外線安定剤	4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン													
	メタクリル酸メチル	131.2	79.0	140.8	113.8	144.0	131.2	131.2	136.0	131.2	131.2	131.2	129.6	123.2	72.0
	アクリル酸n-ブチル	128.0	116.2	118.4	113.6		128.0	128.0	129.6	128.0	128.0	128.0	126.4	120.0	76.0
	メタクリル酸n-ブチル				32.0										
	アクリル酸-2-エチルヘキシル					116.2									
	メタクリル酸シクロヘキシル	32.0	96.0		32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	20.0
	アクリル酸シクロヘキシル			32.0											
	アクリル酸	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
	メタクリル酸グリジル	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2		3.2		3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
二段目	エチレンジアミン						3.2								
	シクロヘキシルトリメチルシラン														
	ビニルトリメチルシラン							3.2							
	γ-メタアクリロキシプロピルトリメチルシラン	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2			3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン											4.0			
	4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	200.0
	2-(2-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール												4.0		
	メタクリル酸メチル	32.8	19.8	35.2	28.4	36.0	32.8	32.8	34.0	32.8	32.8	32.8	32.4	30.8	
	アクリル酸n-ブチル	32.0	29.0	29.6	28.4		32.0	32.0	32.4	32.0	32.0	32.0	31.6	30.0	
	メタクリル酸n-ブチル				8.0										
ラジカル重合性 不飽和単量体	アクリル酸-2-エチルヘキシル					28.8									
	メタクリル酸シクロヘキシル	8.0	24.0		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	
	アクリル酸シクロヘキシル			8.0											
	メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	メタクリル酸グリジル	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8		0.8		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	エチレンジアミン						0.8								
	シクロヘキシルトリメチルシラン	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0			8.0	8.0	20.0	8.0
	シクロヘキシルメチルジメチルシラン									8.0					
	2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメチルシラン										8.0				
	ビニルトリメチルシラン							0.8							
シランカップリング剤	γ-メタアクリロキシプロピルトリメチルシラン	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8				0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	重合安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐水白化性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

〔比較例 1 ～ 8〕

表 3 に示す組成を実施製造例 1 と同様の方法で重合して、それぞれの水性樹脂分散体を得た。

【 0 0 4 9 】

【表 3-】

比較例1~8

22

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
一段目	重合性紫外線安定剤	4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン							
		メタクリル酸メチル	133.8	136.0	137.6	131.2	137.6	3.2	184.0
		アクリル酸n-ブチル	126.6	129.6	131.2	128.0	131.2	102.4	180.0
		メタクリル酸n-ブチル							
		アクリル酸-2-エチルヘキシル							
		メタクリル酸シクロヘキシル	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	182.0
		アクリル酸シクロヘキシル							
		アクリル酸	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
		メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	8.0
		メタクリル酸グリシジル	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	4.0
二段目	重合性紫外線安定剤	エチレングリコールジメタクリレート							
		シクロヘキシルトリメチルシラン				8.0			8.0
		ヒニルトリメチルシラン							
		γ-メタクリロキシプロピルトリメチルシラン	3.2	3.2		3.2	3.2	3.2	4.0
		4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン							
		4-メタクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン							
		2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール							
		メタクリル酸メチル	33.4	34.0	34.4	32.8	32.8	34.4	0.8
		アクリル酸n-ブチル	32.2	32.4	32.8	32.0	32.0	32.8	25.6
		メタクリル酸n-ブチル							
一段目	重合性紫外線安定剤	メタクリル酸-2-エチルヘキシル							
		メタクリル酸シクロヘキシル	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	48.0
		アクリル酸シクロヘキシル							
		メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
		メタクリル酸グリシジル	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		エチレングリコールジメタクリレート						0.8	
		シクロヘキシルトリメチルシラン	8.0				8.0		
		シクロヘキシルメチルジメチルシラン							
		2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメチルシラン							
		ヒニルトリメチルシラン							
二段目	重合性紫外線安定剤	γ-メタクリロキシプロピルトリメチルシラン	0.8	0.8		0.8	0.8	0.8	0.8
		重合安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		耐水白化性	5	5	4	5	4	5	4

【 0 0 5 0 】

「水性樹脂分散体の評価」

【 0 0 5 1 】

＜重合安定性＞：実施例 1 ～ 14、比較例 1 ～ 8 の反応終了後の反応容器への樹脂の付着量および、濾布で濾過後の凝集物の量を目視で評価した。なお、評価基準は次のとおりである。

◎：良好である。

○：実用上問題のないレベルである。

△：若干問題のあるレベルである。

×：不良である。

【0052】

<保存安定性>：密閉したガラス容器に実施例1～14、比較例1～8で得た水性樹脂分散体をいれて50℃で1カ月保存し、粘度の変化率を測定した。さらに、ガラス容器の底の凝集物について目視で評価した。なお、評価基準は次のとおりである。

◎：粘度変化率 $\leq \pm 10\%$ 、凝集物は認められない。

○：粘度変化率 $\leq \pm 10\%$ 、凝集物がわずかに認められる。

△：粘度変化率 $\pm 10\% \sim \pm 30\%$ 、もしくは凝集物が一部認められる。

×：粘度変化率 $\geq \pm 30\%$ 、もしくはかなりの沈降が認められる。

10

【0053】

<耐水白化性>：実施例1～14、比較例1～8で得た水性樹脂分散体100部に対してブチルセロソルブ（成膜助剤）を10部添加し、これを黒色アクリル板上に、10milのアプリーターで塗布し、100℃の熱風乾燥機にて10分間乾燥して成膜させたものを試験体とした。試験体を60℃の温水中に24時間放置したときの塗膜の白化程度を目視で評価した。なお、評価は5点評価で行った。

5点：全く白化していない。

1点：全面に著しい白化が認められる。

【0054】

[実施例15～27、および比較例9～16]

実施例1～13、および比較例1～8の水性樹脂分散体を用いて下記塗料化処方で塗料を作成した。

得られた塗料を、フレキシブルスレート板にはけにて100g/m²/wetになるように塗布し室温にて7日間乾燥し、促進耐候性試験用の試験体とした。

20

【0055】

塗料化処方

1. 実施例1～13、比較例1～8の各水性樹脂分散体：100重量部

2. タイペーク CR-97（石原産業社製酸化チタン）：40重量部

3. デモールEP（花王（株）製分散剤）：1重量部

4. エチレングリコール：5重量部

5. プライマル ASE-60（日本アクリル（株）製増粘剤）：1重量部

6. CS-12（チッソ（株）製成膜助剤）：8重量部

7. SNデフォーマー-364（サンノプロ（株）製消泡剤）：0.5部重量部

8. アンモニア（水）：0.2重量部

9. 水：7重量部

【0056】

[実施例28]

比較例6において得られた水性樹脂分散体100部に対し、製造例14で得られた水性樹脂分散体2部を添加したもの100重量部を、実施例1で得た水性樹脂分散体100重量部の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして塗料及び促進耐候性試験用の試験体を作成した。

30

40

【0057】

[促進耐候性試験]

試験機：QUV/Spray 耐候試験機（Q-Panel Lab Products 社製）

ランプ：UVB-313

試験サイクル；照射65℃ 8時間、シャワー：5分間、結露：50℃ 3時間55分

試験時間：5000時間

【0058】

50

<光沢> : 5000時間の試験前後の塗膜の光沢を日本電色(株)製変角光沢度計にて、照射角度60°、受光角度60°で測定し、光沢保持率を求めた。

【0059】

<クラック> : 5000時間の試験後の塗膜のクラックの有無を目視評価した。

○ : クラックなし、△ : 微小クラック有り、× : クラック有り

【0060】

<チョーキング> : 5000時間の試験後の塗膜のチョーキング状態を目視評価した。

○ : 異常なし、△ : わずかにチョーキング、× : かなりチョーキング

【0061】

【表4】

表4

		実 施 例 (塗 料)													
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
水性樹脂分散体	実施例1														
	初期	72	70	75	71	75	74	72	77	70	72	72	73	76	75
	耐光5000時間後光沢保持率%	92	95	90	93	82	90	91	85	99	90	98	99	96	98
	クラック	○	○-△	○	○	○-△	○-△	○-△	○	○	○	○	○	○	○
	チョーキング	○	○	○	○	○-△	○	○	○	○	○	○	○	○	○

		比 較 例 (塗 料)									
		9	10	11	12	13	14	15	16		
水性樹脂分散体	比較例1										
	初期	75	73	74	75	65	75	68	56		
	耐光5000時間後光沢保持率%	65	66	51	75	70	72	68	63		
	クラック	○	△	○-△	○-△	△	○	△-×	○-△		
	チョーキング	△	△	△	○-△	△	○-△	△	○-△		

【発明の効果】

多段乳化重合法においてヒンダードアミン及びシクロアルキル基を有するシランカップリング剤をエマルジョン粒子の最外層に局在化させることにより、相溶性に優れた均質なコーティング膜が得られ長期耐候性に優れた、具体的には、光沢保持性、耐クラック性、耐黄変性、耐水性等に優れたコーティング膜を形成することができる乳化重合型樹脂を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 9 D 151/00

C O 9 D 151/00

C O 9 D 157/00

C O 9 D 157/00

/(C O 8 F 246/00

C O 8 F 246/00

C O 8 F 220:34)

C O 8 F 220:34

F ターム (参考) 4J100 AB02P AB03P AB04P AB08P AJ02P AJ09P AL03P AL04P AL05P AL08Q
AL08R AL09P AL16R AL65R AL66R AM17P BA03Q BA29R BA40R BA41P
BB01P BC43Q BC65R BC73Q BC75Q CA01 CA04 CA05 JA01